O pochodnych m-metyl-o-uramidobenzoylu.

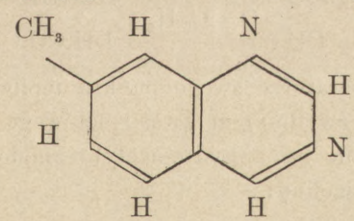
Napisał

Stefan Niementowski,

docent lwowskiej Szkoły politechnicznej.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu z d. 20 Maja 1891 r.; referował członek Olszewski.

Gdy przed trzema laty w Rozprawach Akademii ogłosiłem pracę o pochodnych m-toluchinazoliny [1]) zasady zawierającej dwa atomy azotu w drobinie, dla której przyjąć można wzór budowy



znanemi były tylko niektóre pochodne zawierające tlen najprostszej zasady tego szeregu, nazwanej przez A. Weddige'go chinazoliną. Ponieważ od tego czasu ukazało się w tym przedmiocie kilka obszerniejszych rozpraw, przeto zdaje mi się koniecznem, poprzedzić moją doświadczalną pracę krótkiem streszczeniem wszystkiego, co pod tym względem dotąd zdziałano.

---

[1]) Stefan Niementowski: Rozpr. Wydz. mat.-przyr. XIX. 271.

Jak już wówczas zaznaczyłem, pierwsze związki, które zaliczyć można do grupy zasad chinazolinowych otrzymał przed przeszło dwudziestu laty Piotr Griess. [1]) Wprowadzając sin do wyskokowego roztworu kwasu o-amidobenzoesowego otrzymał on oxetylsin-o-amidobenzoyl

$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\NH_2\end{matrix} + 2\,CN + C_2H_5OH = C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ \| \\ NH-C-OC_2H_5\end{matrix} + HCN + H_2O$$

który gotowany z kwasem solnym rozpada się na wyskok i benzoylenmocznik

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-N\\ \| \\ NH-C-OC_2H_5\end{matrix} + H_2O = C_2H_5OH + C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ | \\ NH-CO\end{matrix}$$

związek nazwany przez Kekulego o-uramidobenzoylem. [2])

Prócz tych dwu otrzymał i opisał później Griess [3]) jeszcze kilka innych ciał zawierających, tak samo jak hipotetyczna chinazolina, w drobinie dwa atomy azotu w położeniu meta, nie wspomina jednak w swych pracach czy usiłował przejść od nich do ciał niezawierających tlenu.

Współczesnemi z ostatnią publikacyją Griess'a były prace A. Weddige'go [4]) i M. Körnera, [5]) którzy wychodząc od o-amido-benzamidu działaniem bezwodnika octowego lub kwasu mrówkowego, doszli do oxypochodnych chinazoliny. Reakcyja odbywa się przytem w dwóch fazach: w pierwszej tworzy się acetylo- lub formylo- związek o-amidobenzamidu np.

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3.CO\\CH_3.CO\end{matrix}>O = C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH.CO.CH_3\end{matrix} + CH_3.COOH$$

który dopiero w temperaturze swego punktu topliwości lub przy dłuższem ogrzewaniu z bezwodnikiem kwasu octowego traci składniki wody zamieniając się przytem na anhydro-acetyl-o-amidobenzamid czyli na t. zw. β-metyl-δ-oxychinazolinę:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH_2\\NH-CO-CH_3\end{matrix} = H_2O + C_6H_4<\begin{matrix}\overset{OH}{\diagup}\\C=N\\ | \\ N=C-CH_3\end{matrix}$$

---

[1]) P. Griess: Ber. d. d. chem. Ges. II. 415. XI. 1985.

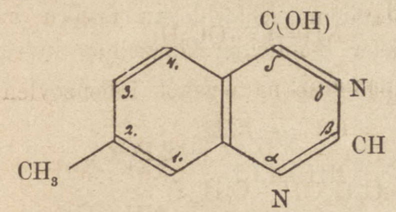
[2]) Dr. Aug. Kekulé: Chemie der Benzolderivate. Stuttgart 1882. Bd. II. 329.

[3]) Peter Griess: Ber. d. d. chem. Ges. XVIII. 2410.

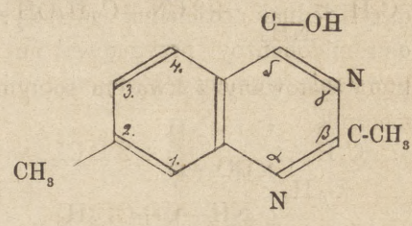
[4]) A. Weddige: Journ. f. pr. Chem. (II) 31, 124 i 36, 141.

[5]) M. Körner: Tamże (II) 36, 155.

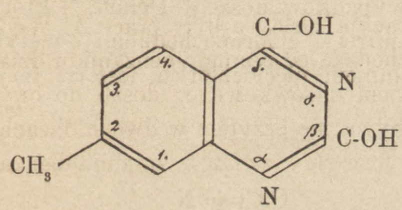
Ciała tego samego typu otrzymałem na tej samej drodze przed trzema laty[1]) działaniem kwasu mrówkowego i bezwodnika kwasu octowego na o-amido-p-toluylamid. Opisałem je wówczas pod nazwami: δ-oxy-m-toluchinazoliny (anhydro-formyl-o-amido-p-toluylamid) i β-metyl-δ-oxy-m-toluchinazoliny (anhydro-acetyl o-amido-p-toluylamid), a opierając się na pracach Weddige'go podałem dla nich wzory budowy



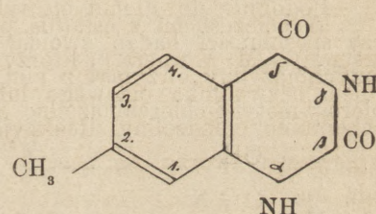
i



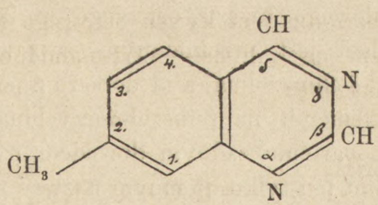
Oprócz tych dwu ciał, które są najbliższemi homologami związków opisanych przez Weddige'go otrzymałem jeszcze przy stapianiu mocznika z kwasem m-homoantranilowym lub jego amidem związek homologiczny z benzoylenmocznikiem Griess'a, mianowicie m-metyl-o-uramidobenzoyl



lub



Działaniem środków redukujących, jak przez destylacyję z pyłkiem cynkowym, starałem się ciało to przeprowadzić w związek macierzysty, w m-metyl-toluchinazolinę,



lecz bezskutecznie. Dalszy ciąg tych doświadczeń z użyciem innych środków redukujących, jakoto cyny i kwasu solnego, kwasu jodowego w rozczynie lodowego kwasu octowego a w obecności czerwonego fos-

---

[1]) Stefan Niementowski: loc. cit. str. 292 i następne.

foru, wreszcie metalicznego sodu w rozczynie wyskoku amylowego, podaję jeszcze w niniejszej pracy.

W tym samym czasie niezależnie odemnie pracował w Lipsku w laboratoryjum A. Weddige'go Wilhelm Abt nad pochodnemi o-uramidobenzoylu. [1]) Zbadał on jego sole i etery i usiłował następnie, podobnie jak ja, przejść od tego ciała do beztlenowej zasady. Do celu tego dążył jednak odmienną metodą: działaniem pieciochlorku fosforu na o-uramidobenzoyl przygotował on najpierw β-δ-dichlorchinazolinę, której powstanie tłumaczy następującemi równaniami:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\ \quad\;|\\ NH-CO\end{matrix} + 2\,PCl_5 = C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-NH\\ \qquad|\\ NH-CCl_2\end{matrix} + 2\,POCl_3$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2-NH\\ \qquad|\\ NH-CCl_2\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}{}^{\delta}CCl={}^{\gamma}N\\ \qquad|\\ {}_{\alpha}N={}_{\beta}CCl\end{matrix} + 2HCl$$

a ten związek redukował dopiero kwasem jodowodowym w rozczynie kwasu octowego, w nadziei, że powstanie przytem chinazolina, lecz również bez osiągnięcia spodziewanego rezultatu.

Podobnie do ujemnych tylko wypadków doszedł Dehoff, [2]) który przy sposobności badań swoich nad nitro- i chloropochodnemi β-metyl-δ-oxychinazoliny otrzymał z niej działaniem pięciochlorku fosforu trzychloro-β-metyl-δ-chlorchinazolinę

$$2\,C_6H_4<\begin{matrix}OH\\ |\\ C=N\\ \qquad|\\ N=C-CH_3\end{matrix} + 8PCl_5 = 2\,C_6HCl_3<\begin{matrix}C.Cl=N\\ \qquad\;|\\ N=\;\;C-CH_3\end{matrix} +$$
$$+ 8\,HCl + 2\,POCl_3 + 6\,PCl_3.$$

Ten tetrachloropochodny daje przy redukcyi kwasem jodowodowym w rozczynie lodowego kwasu octowego w 200—210°C β-metyl-δ-oxychinazolinę. Dehoff jest przekonanym, że przedewszystkiem powstaje przytem β-metyl-δ-chinazolina, a ta dopiero z powodu swej znacznej nietrwałości ulega utlenieniu na β-metyl-δ-oxychinazolinę. Jeśli nawet twierdzeniu temu, niepopartemu żadnym dowodem, uwierzyć zechcemy, to i wtedy jeszcze rezultat ten tylko ujemnym nazwać można, gdyż i w tym przypadku zasady beztlenowej nie wydzielono.

Zadanie otrzymania zasad chinazolinowych wolnych od tlenu, złożonych tylko z węgla, wodu i azotu spełnili do pewnego stopnia Lell-

---

[1]) Wilh. Abt: Journ. f. prakt. Chem. (II) 39.140.

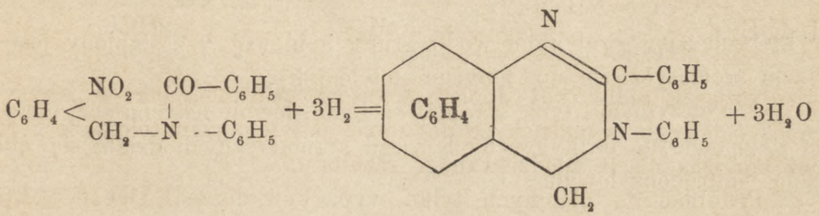
[2]) L. H. Dehoff: Tamże (II) 42. 346.

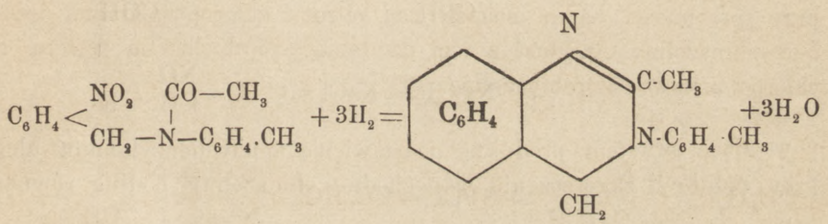
mann i Stickel[1]) a w ostatnim czasie Paal ze swymi współpracownikami Buschem, [2]) Kreckem [3]) i Bodewigiem. [4])

Dwaj pierwsi podają. że działaniem cyny i kwasu solnego na benzoylowaną o-nitrobenzylanilinę lub na acetylowaną o-nitro-benzyl-p-toluidinę powstają produkta dwurazowego podstawienia resztą węglekowodową dihydrochinazoliny, typu

$$C_6H_4 < \begin{matrix} N = C-R \\ \qquad\;\; | \\ CH_2-N-R \end{matrix}$$

a mianowicie β-γ-difenyldihydrochinazolina (podług starej nomenklatury fenylbenzylen-benzenylamidin), i β-metyl-δ-tolyldihydrochinazolina (paratolylbenzylenetenylamidin) podług równań:

I) 

II) 

Söderbaum i Widman [5]) powtarzali doświadczenia Lellmanna i Stickela i utrzymują, że przy redukcyi benzoylowanej o-nitrobenzylaniliny oraz acetylowanej o-nitro-benzyl-p-toluidiny kondensacyja wcale się nie odbywa; fenylbenzylenbenzenylamidin ma być podług nich o-amidobenzylbenzoylanilidem, budowy

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH_2 \\ CH_2.N(CO.C_6H_5).C_6H_5 \end{matrix}$$

a paratolylbenzylenetenylamidin ma być o-amido-benzyl-p-toluidiną:

---

[1]) Eug. Lellmann und C. Stickel: Ber. d. d. chem. Ges. XIX. 1604.

[2]) C. Paal und M. Busch: Tamże, XXII. 2683.

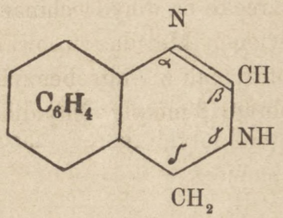
[3]) C. Paal und Fr. Krecke: Tamże, XXIII. 2634.

[4]) C. Paal und A. Bodewig: Tamże, XXIV. 1157.

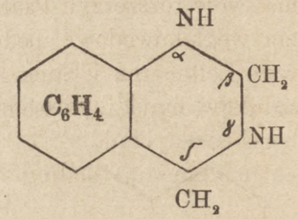
[5]) H. G. Söderbaum und O. Widman: Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 2187.

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ CH_2.NH.C_7H_7\end{matrix}.$$

Wobec wątpliwej wartości doświadczeń Lellmanna i Stickela tem cenniejszemi stają się sumienne i wyczerpujące prace Paala i jego współpracowników nad pochodnemi chinazoliny. Liczne związki opisane przez tych badaczy należą do typów di- i tetrahydrochinazoliny:



i



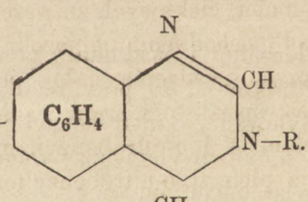
w których zazwyczaj atom wodu grupy imidowej γ zastąpiony jest rodniem aromatycznym np. fenylem, tolylem itp.

Do otrzymania tych ciał używa Paal głównie następującej metody: na sodopochodne formylowanych zasad aromatycznych działa się chlorkiem o-nitrobenzylowym

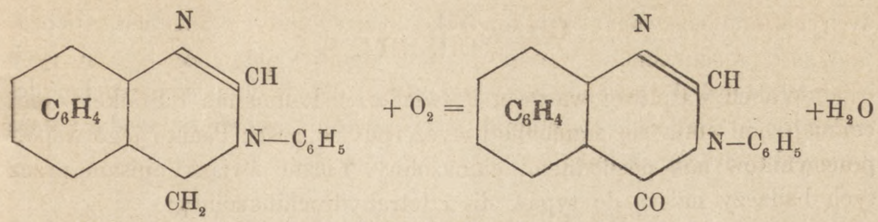
$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ CH_2Cl\end{matrix} + Na\overset{\overset{COH}{|}}{N}\!\wedge R = NaCl + C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ CH_2\end{matrix}\overset{\overset{COH}{|}}{N}\!\wedge R$$

powstające przytem produkta podstawienia o-nitrobenzylaminu ulegają przy redukcyi zagęszczeniu w pochodne chinazoliny podług równania:

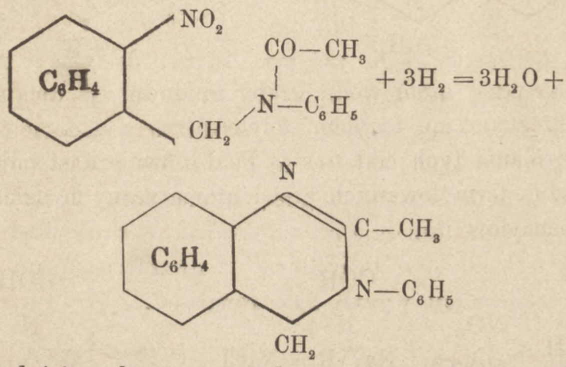
$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ CH_2\end{matrix}\overset{\overset{COH}{|}}{N}\!\wedge N + 3H_2 = 3H_2O +$$



Z zasad na tej drodze otrzymanych działaniem metalicznego sodu w rozczynie absolutnego wyskoku doszedł Paal do pochodnych tetrahydrochinazoliny; pod wpływem środków utleniających np. nadmanganianu potasowego, powstają pochodne ketochinazoliny tak np. fenyldihydrochinazolina daje przy utlenieniu γ-fenyl-δ-ketodihydrochinazolinę:

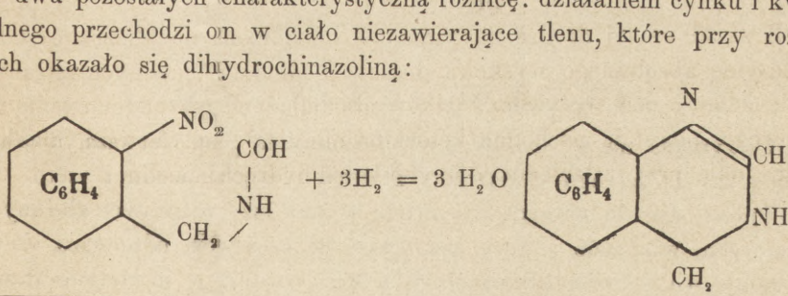


Badania swoje rozszerzyli Paal i Krecke na dihydrochinazoliny dwukrotnie resztą węglekowodową podstawione. Metodą stosowaną po raz pierwszy przez Lellmanna i Stickela otrzymali z o-nitrobenzylacetanilidu zapomocą redukcyi cyną i kwasem solnym β-metyl-γ-fenyldihydrochinazolinę:



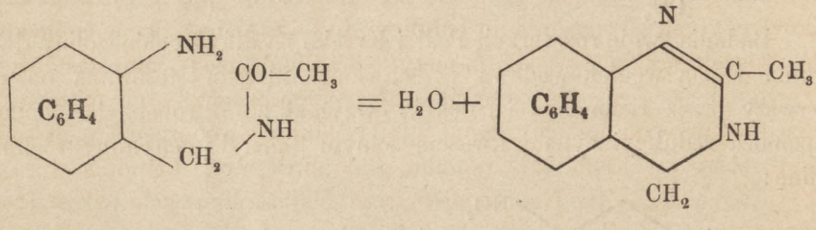
Tem trudniej wobec tego wytłumaczyć ujemne wypadki otrzymane przez Söderbauma i Widmana przy powtórzeniu pracy Lellmanna i Stickela.

Do nader ciekawych ze wszech miar wypadków doszli w badaniach swoich nad pochodnemi chinazoliny Gabriel i Jansen. [1]) Materyjał którego do przeprowadzenia całej pracy używali, był o-nitro-benzylamin. Dotychczas opisali oni zachowanie się o-nitrobenzylformamidu, o-nitrobenzylacetamidu i o-nitrobenzylbenzamidu wobec środków redukujących. Pierwszy z nich, tj. o-nitrobenzylformamid, okazuje przytem w stosunku do dwu pozostałych charakterystyczną różnicę: działaniem cynku i kwasu solnego przechodzi on w ciało niezawierające tlenu, które przy rozbiorach okazało się dihydrochinazoliną:

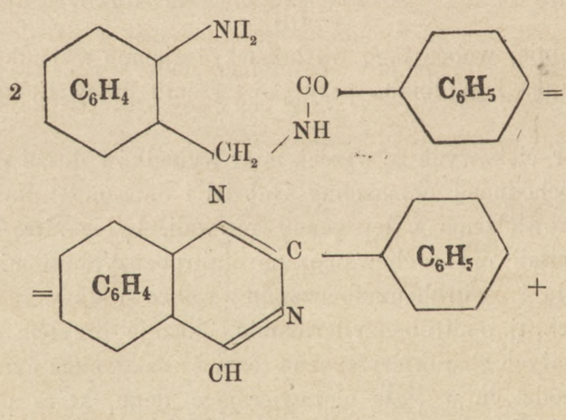


[1]) S. Gabriel und Robert Jansen: Ber. d. d. chem. Ges. XXIII, 2807.

W tych samych warunkach o-nitrobenzylacetamid i o nitrobenzylbenzamid zostają zamienione w odpowiednie amidozwiązki. Ażeby od tych ostatnich dojść do pochodnych chinazoliny, należy je poddać suchej destylacyi. o-Amidobenzylacetamid traci przytem składniki wody i daje β-metyldihydrochinazolinę:



o-amidobenzylbenzamid ulega zaś przy suchej destylacyi dalej idącemu rozkładowi — prócz składników wody traci on też dwa atomy wodu, tak, że dochodzimy na tej drodze do produktu podstawienia samej chinazoliny, a nie jak dotąd, zawsze do produktów podstawienia uwodorzonej chinazoliny, — mianowicie do β-fenylchinazoliny. Uwalniający się wód nie uchodzi jako taki, lecz daje powód do reakcyj drugorzędnych, ktorych wytworem są o-toluidina i benzonitril; z uwzględnieniem tego rozkład o-amidobenzylbenzamidu wyrazi nam równanie:



$$+ CH_3 . C_6H_4 . NH_2 + C_6H_5 . CN + 2\,H_2O$$

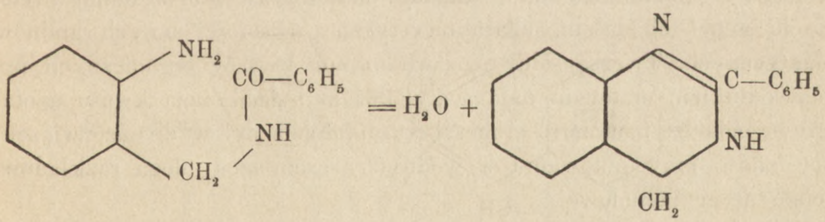
Otrzymana na tej drodze β-fenylchinazolina jest pierwszą nieuwodorzoną zasadą szeregu chinazoliny złożoną z węgla, wodu i azotu.

Przechodąc do streszczenia moich, w niniejszej rozprawce złożonych doświadczeń, winienem z góry zaznaczyć, że część ich, odnosząca się do otrzymania wolnej m-toluchinazoliny, a więc redukcyje m-metyl-o-uramidobenzoylu kwasem jodowodowym, pyłem cynkowym, przeprowadzoną

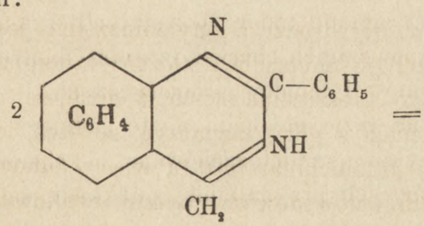
była jeszcze przed trzema i więcej laty, tj. w czasie, gdy żadna z powyżej cytowanych prac Paala, Gabriela, Widmana i innych, drukiem ogłoszoną nie była. Wówczas nieco zagadkowe zachowanie się m-metyl-o-uramidobenzoylu wobec pyłu cynkowego lub kwasu jodowodowego, znajduje obecnie swe zupełne wytłumaczenie w małej odporności związków chinazolinowych na działanie środków redukujących. Jedne z czynników użytych przezemnie do redukcyi, były za słabe, aby w ogóle zmienić związek tak trwały jak m-metyl-o-uramidobenzoyl, inne zaś chociażby tylko małe jego ilości zredukowały, przeprowadzały go niezawodnie pośrednio przez m-toluchinazolinę i jej produkta uwodorzenia w produkta dalej idącego rozkładu, jak o-amido-p-tolunitril lub o toluidina.

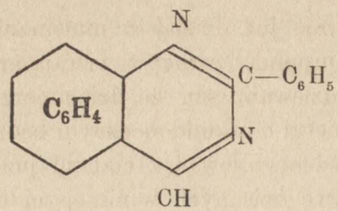
Wobec dzisiejszej znajomości zasad chinazolinowych twierdzić można niemal stanowczo, że na drodze przezemnie obranej nie podobnaby było dojść do chinazoliny lub jej homologów. Czynniki, jak pył cynkowy lub kwas jodowodowy, które w innych zupełnie analogicznych przypadkach, jak np. przy zamianie imidu bursztynowego w pyrrol- lub homo-o-ftalimidu w izochinolinę, tak świetne oddają usługi, tutaj działają zbyt energicznie, z tej prostej przyczyny, że pośrednio powstała zasada chinazolinowa łatwiej ulega redukującemu działaniu wodu, aniżeli m-metyl-o-uramidobenzoyl.

Jak łatwo zasady chinazolinowe ulegają redukcyi, najlepszym tego dowodem jest ostatnie ze wspomnianych powyżej doświadczeń Gabriela i Jansena, mianowicie rozkład o-amidobenzylbenzamidu przy suchej destylacyi. Nie ulega wątpliwości, że w pierwszej fazie działania tworzy się przytem woda i β-fenyldihydrochinazolina



a ta dopiero, prawdododobnie pod wpływem podwyższonej temperatury, traci dwa atomy wodu, które drugą drobinę zasady redukują na o-toluidinę i benzonitril:





$+ CH_3.C_6H_4.NH_2 + C_6H_5.CN$

Gdy tak wypadki prac własnych, jak i jedne po drugich publikowane doświadczenia obcych przekonały mnie, że dalsze usiłowania zamiany m-metyl-o-uramidobenzoylu w m-toluchinazolinę, nie mają widoków powodzenia, użyłem przygotowany już materyjał do bliższego zbadania pochodnych m-metyl-o-uramidobenzoylu. Z licznego szerego tych ciał najwięcej na razie zajmowały mnie nitropochodne, a to głównie dlatego, że miały mi służyć do otrzymania nieznanych dotąd dokładniej aminów szeregu chinazoliny. Jak się okazało, własności fizyczne tych ostatnich odbiegają znacznie od aminów szeregu benzolu, a okazują więcej podobieństwa do aminów węglowodorów wysokomolekularnych, zawierających w drobinie więcej pierścieni benzolowych, jak np. do aminów antracenu. Z własności fizycznych uderzają ich wysokie punkty topliwości i bardzo mały współczynnik rozpuszczalności we wszystkich rozczynnikach organicznych; z własności chemicznych występuje stosunkowo mała kwasowość tych zasad, co do pewnego stopnia tłumaczy kwaśny charakter istoty macierzystej, m-metyl-o-uramidobenzoylu, neutralizujący własności zasadowe wywołane wprowadzeniem grup amidowych.

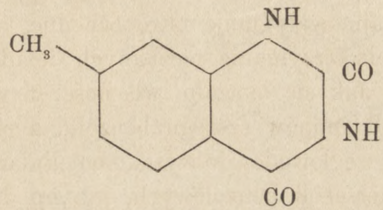
Otrzymałem dotąd z m-metyl-o-uramidobenzoylu dwa aminy: jeden mono- a jeden dwu-amin. Okazują one obydwa, przynajmniej o tyle, o ile je dotąd zbadałem, charakterystyczne własności innych aminów aromatycznych. Tworzą sole, z bezwodnikami kwasów organicznych, np. z bezwodnikiem octowym dają acetylozwiązki, działaniem kwasu azotawego przechodzi mononitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl w dwuazozwiązek, który znów przy gotowaniu w wodnych rozczynach ulega rozkładowi w ciało natury fenolowej.

Szczególniej interesującem będzie w mojem przekonaniu zbadanie własności azozwiązków powstałych przez zjednoczenie tych aminów z aminami i fenolami szeregu benzolu i naftalinu, — a mianowicie wykazanie ich wpływu na zmianę tonów powstałych w ten sposób barwików w stosunku do odpowiednich barwików otrzymanych przez skombinowanie samych aminów i fenolów aromatycznych.

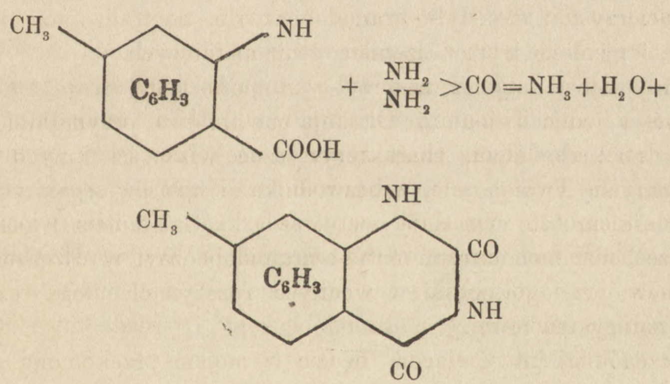
Jakkolwiek na razie nie mam na to żadnego dowodu, to jednak trwałość tych związków oraz ich zachowanie się chemiczne, odpowiadające zupełnie, w zasadniczych przynajmniej punktach, zachowaniu się innych

aminów aromatycznych, utwierdza mię już dzisiaj w mniemaniu, że tak mono- jak też i diamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl zawierają grupy amidowe w rdzeniu benzolowym. Spodziewam się, że działaniem środków utleniających na nitropochodne m-metyl-o-uramidobenzoylu będzie można otrzymać kwasy, które dadzą się zidentyfikować z ciałami już znanemi i które tem samem wyświetlą budowę opisanych w niniejszej rozprawce nitro- i amidozwiązków. Prace doswiadczalne pod tym względem są właśnie obecnie w toku.

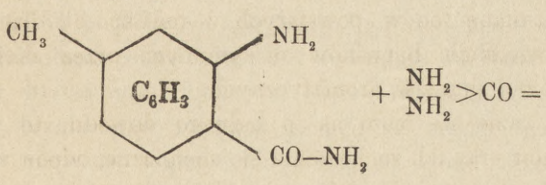
m-Metyl-o-uramidobenzoyl.

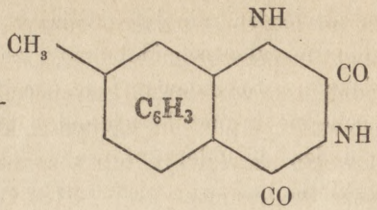


Do dawniej już podanych dwu metod otrzymywania m-metyl-o-uramidobenzoylu, pierwszej polegającej na działaniu mocznika na kwas m-homoantranilowy

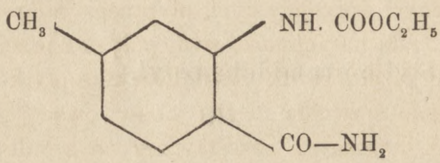


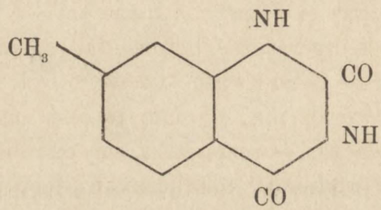
i drugiej polegającej na działaniu mocznika na o-amido-p-toluylamid



$= 2NH_3 +$ 

przybywa obecnie trzecia z karboxetylortoamido-p-toluylamidu,

 $= C_2H_5OH +$



poniżej opisanego wytworu działania eteru etylowego kwasu chloromrówkowego na o-amido-p-toluylamid.

Jeżeli mianowicie karboxetylortoamidoparatoluylamid ogrzewać będziemy nad wolnym płomieniem lub w kąpieli olejowej do temperatury nieco wyższej aniżeli jego punkt topliwości, tj. do temperatury około 180°C, to po małej chwili zauważymy w spokojnej zrazu, płynnej masie, burzenie się wywołane wywiązywaniem się par wyskoku etylowego poczem treść kolbki zestala się w twardą, żółtawo zabarwioną masę, która nawet w temperaturze 300°C nie topnieje. Wytwór działania przekrystalizowany z lodowego kwasu octowego okazuje własności w inny sposób otrzymanego m-metyl-o-uramidobenzoylu i posiada ten sam punkt topliwości 317—318°C.

Tak samo jak podwyższona temperatura działają na karboxetyl-o-amido-p-toluylamid wodniki alkaliczne. Związek ten nawet we wrzącej wodzie bardzo trudno rozpuszczalny, przechodzi w wielkiej ilości w wodne gorące roztwory wodnika sodowego lub potasowego, zamieniając się przytem równocześnie na m-metyl-o-uramidobenzoyl. Ten ostatni można wydzielić z alkalicznego płynu za pomocą kwasów mineralnych w postaci śnieżno białej masy, która po przemyciu wodą i osuszeniu na porowatej porcelanie top. w 317—318° C. W ten sposób otrzymuje się od

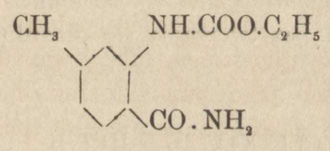
razu o wiele czyściejszy m-metyl-o-uramidobenzoyl, aniżeli za pomocą rozkładu w podwyższonej temperaturze.

To, co dawniej podałem o własnościach m-metyl-o-uramidobenzoylu winienem uzupełnić wiadomością o punkcie topliwości, który dla rozmaitych partyj z wyskoku etylowego, amylowego lub z kwasu octowego krystalizowanych, leżał zawsze w granicach 317—318° C. Topnieje on bez rozkładu i bez burzenia się w płyn jasno-żółty, przeźroczysty.

Krystalizowany z kwasu octowego lodowego wydziela się w bardzo cienkich, zółtawo zabarwionych, przejrzystych płytkach. Wilgotna jeszcze istota polana wyskokiem, traci natychmiast swój połysk i przejrzystość— staje się matowo-biała, przyczem równocześnie większe płytki rozpadają się na drobniejsze. To samo zjawisko można obserwować, gdy świeżo z kwasu octowego dobyte kryształki pozostawimy na bibule na powietrzu. Widocznie, że muszą one zawierać kwas octowy krystaliczny, który jednak już w zwykłej temperaturze bardzo łatwo tracą. Z tego też powodu ilościowe oznaczenie ilości kwasu octowego było niemożliwem.

Pierwotne moje twierdzenie, iż ciało to jest natury obojętnej, polega na błędnej obserwacyi, — rozpuszcza się ono bowiem dość trudno w ciepłych rozczynach wodników alkalicznyah, lecz już kwas węglowy wydziela je z nich napowrót, —jest tedy związkiem słabo kwaśnym.

Karboxetyl-o-amido-p-toluylamid.



Jeśli na dokładnie sproszkowany o-amido-p-toluylamid nalejemy taką ilość eteru etylowego kwasu chloromrówkowego, jaka potrzebną jest do zwilżenia całej ilości amidu, to po krótkiej chwili gęstwa silnie się rozgrzewa, co jest oznaką rozpoczynającej się reakcyi. Doprowadzanie ciepła z zewnątrz dla ukończenia działania lub chłodzenie naczynia jest zupełnie zbytecznem, jeżeli w jednej partyi przerabiano nie więcej nad 3—5 gr. amidu. Gdy wytwór działania zupełnie ostygnie, zbiera się go na sączku i przemywa wodą, poczem osusza się go na porcelanie. Przekrystalizowany raz lub dwa razy z wyskoku etylowego jest już zupełnie czysty.

1) 0.1675 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 19.0 cm. sześc. azotu przy 18.5° C i 739 mm. ciśnienia barometrycznego.

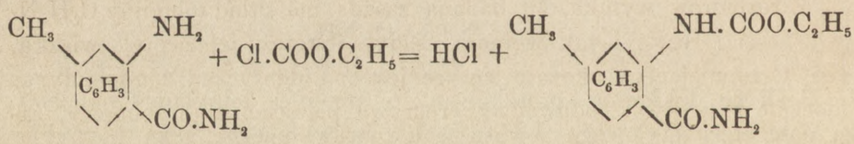
Oblicza się

dla $CH_3.C_6H_3<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH.COO.C_2H_5\end{matrix}$ Znaleziono :

C_{11}	— 132 —	59.46%		—
H_{14}	— 14 —	6.31 „		—
N_2	— 28 —	12.61 „		12.76%
O_3	— 48 —	21.62 „		—
	222 —	100.00 „		

Karboxetyl-o-amido-p-toluylamid krystalizuje się w białych, cienkich a długich igłach. W rurce włoskowatej topnieje w 171° C. W wyskoku etylowym, acetonie, chloroformie, benzolu i w zwykłym eterze, jest on, szczególniej w temperaturze wrzenia rozczynników, bardzo łatwo rozpuszczalny. Trudno rozpuszczalny we wrzącej wodzie, krystalizuje się z tego rozczynu w cieniutkich jak włos, białych igiełkach.

Ponieważ z płynu odsączonego od surowego karboxetyl-o-amido-p-toluylamidu po zadaniu go ługiem sodowym do reakcyi alkalicznej, eterem tylko minimalne ilości oleistych zanieczyszczeń wykłócić można było — a w ostatnich ługach pokrystalicznych karboxetyl-o-amido-p-toluylamidu znajdowały się tylko małe ilości niezmienionego o-amido-p-toluylamidu — przeto widocznie w warunkach przezemnie zachowanych działanie przebiega bez tworzenia się produktów ubocznych podług równania :



O przemianach, którym karboxetyl-o-amido-p-toluylamid ulega pod wpływem podwyższonej ciepłoty lub ługów alkalicznych, była już mowa w poprzednim ustępie.

Działanie czynników redukujących na m-metyl-o-uramidobenzoyl.

Gdy przy destylacyi m-metyl-o-uramidobenzoylu z pyłem cynkowym nie otrzymałem m-toluchinazoliny, przedsięwziąłem próby redukowania za pomocą kwasu jodowodowego i czerwonego fosforu w rozczynie lodowego kwasu octowego. Sposób postępowania był następujący:

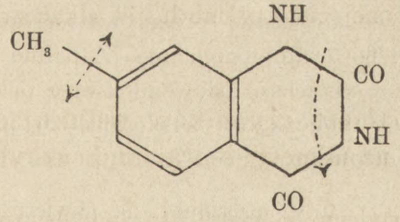
Mieszaninę po 1.5 gr. m-metyl-o-uramidobenzoylu, 5 gr. lodowego kwasu octowego, 8—10 gr. kwasu jodowodowego (c. gat. 1.94) i 2.5 gr. czerwonego fosforu, ogrzewano w zatopionych rurach ośm godzin do 210 — 215° C. Po upływie tego czasu i po ostygnięciu rur panowało w nich silne ciśnienie, wywołane utworzeniem się produktów gazowych, łatwo od płomienia zapalnych. Zawartość rur po wyszlamowaniu wodą i przesączeniu, podparowywano a następnie zadawano ją ługiem sodowym do reakcyi alkalicznej. Wydzielają się przytem małe ilości oleistej zasady, którą dwukrotnie w strumieniu pary wodnej przepędzono, z wodnistego desylatu eterem wykłócono, eteryczny wyciąg chlorkiem wapniowym osuszono i eter wreszcie i zasadę przedestylowano. Przy rozbiorach otrzymanej w ten sposób zasady otrzymano następujące liczby:

I) 0.2395 gr. istoty dały 0.6840 gr. bezwodnika węglowego i 0.1989 gr. wody.

II) 0.1215 gr. istoty dały 14 cm. sześc. przy 19° C. i 739 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się dla $CH_3 . C_6H_4 . NH_2$			Znaleziono I:	II:
C_7	84	78.50%	77.88%	—
H_9	9	8.41 „	9.22 „	—
N	14	13.08 „	—	12.92%
	107	99.99	100.02%	

Z rozbiorów wynika, żu badana zasada ma skład toluidiny C_7H_9N. Z własności i reakcyi tak wolnej zasady, jakoteż jej acetylozwiązku, w 107° C topniejącego okazało się, że jest ona identyczną z o-toluidyną. Widocznie tedy kwas jodowodowy rozrywa pierścień chinazolinowy, zawierający dwa atomy azotu, usuwa z rdzenia benzolowego grupę metylową

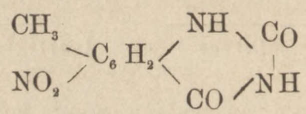


a pozostałe przy rdzeniu benzolowym resztki pierścienia chinazolinowego, grupy imidową i karbonylową redukuje na grupy amidową i metylową o-toluidiny.

Pomimo wysokiej temperatury, do jakiej rury były ogrzewane i silnego zgęszczenia kwasu jodowodowego, działanie nie było zupełnem; z 7 gr. m-metyl-o-uramidobenzoylu otrzymano zaledwie 1 gr. czystej o-toluidiny obok małej ilości zupełnie niezmienionego m-metyl-o-uramidobenzoylu. Obecność tego ostatniego w wytworze działania dowodzi nadzwyczajnej jego oporności na działanie środków redukujących, kwas jodowodowy działał o wiele energiczniej na powstałą pośrednio m-toluchinazolinę, aniżeli na dalsze ilości m-metyl-o-uramidobenzoylu. Zresztą prócz o-toluidiny, nie wykryłem w wytworze działania żadnych zasadowych produktów. Ciał gazowych bliżej nie badałem.

Wreszcie badałem jeszcze zachowanie się m-metyl-o-uramidobenzoylu w obec cyny i kwasu solnego i w obec sodu metalicznego w rozczynie wyskoku amylowego. W obydwu przypadkach m-metyl-o-uramidobenzoyl nie ulega redukcyi; pozostaje niezmienionym nawet po 5—6 godzinnem gotowaniu z cyną i kwasem solnym, — przy działaniu zaś sodu, z alkoholowego rozczynu w miarę znikania sodu wydziela się biała szlamowata masa soli sodowej m-metyl-o-uramidobenzoylu, który pokrywa cząstki metalu grubą i twardą powłoką, uniemożliwiając w ten sposób dalsze działanie.

Nitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl.



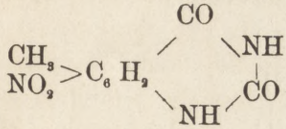
Dziesięć gr. czystego m-metyl-o-uramidobenzoylu wprowadza się partyjami do 40 gr. kwasu azotowego dymiącego c. gat. 1.53, i za pomocą chłodzenia wodą stara się utrzymać ciepłotę mieszaniny nitrującej się w granicach 30—40° C. Po wsypaniu ostatniej partyi metyluramidobenzoylu pozostawia się jeszcze płyn z $1/_2$ godziny w spokoju, poczem wlewa się go do wody, przemywa na sączku wydzielony osad i osusza się go na porowatej porcelanie. Zupełnie suchą istotę krystalizuje się następnie z wrzącego lodowego kwasu octowego, z którego wydziela się w żółtych tabliczkach, zawierających jednę drobinę krystalizacyjnego kwasu octowego.

I. 0.8929 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 115° C. 0.1907 gr. kwasu octowego, co odpowiada stracie 21.35%.

II. 0.1878 gr. istoty osuszonej w 115°C dały 0.3388 gr. bezwodnika węglowego i 0.0586 gr. wody.

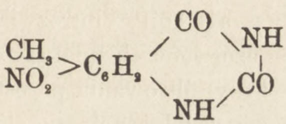
III. 0.2064 gr. istoty osuszonej w 115° C. dały 34.8 cm. sześc. azotu przy 14.3° C i 730 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się | Znaleziono

dla  $+ C_2H_4O_2$ | I:

kwasu octowego $C_2H_4O_2$: . . . 21.35% . . . 21,35%.

Oblicza się | Znaleziono

dla 

			II:	III:
C_9	108	48.87%	49.20%	—
H_7	7	3.17 "	3.46 "	—
N_3	42	19.00	—	19.05%
O_4	64	28.96	—	—
	221	100.00		

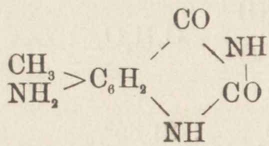
Zupełnie czysty, z kwasu octowego krystalizowany i w 115°C osuszony nitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl mięknie w rurce włoskowatej w 310° C, a topnieje z równoczesnym rozkładem i czernieniem w 326°C Z kwasu octowego krystalizuje się w czworokątnych tabliczkach, których proste kąty są czasami skośnie ścięte. Kryształki otrzymane przez szybkie wyparowanie lub ochłodzenie gorącego rozczynu są jeszcze silniej ścięte i przechodzą często w wąskie sztabki. Zawierają one jednę drobinę krystalizacyjnego kwasu octowego, który w temperaturze około 115° C zupełnie tracą. We wszystkich częściej używanych organicznych rozczynnikach związek ten jest albo nierozpuszczalny, albo tylko w temperaturze wrzenia bardzo trudno rozpuszczalny. Stosunkowo jest jeszcze najwięcej rozpuszczalnym we wrzącym lodowym kwasie octowym. W wodzie nierozpuszczalny.

Ma on charakter wybitnie kwasowy. Już w zimnych alkalijach łatwo rozpuszczalny; tworzą się przytem sole, których jednak nie rozbierałem.

Sól amonowa krystalizuje się w krótkich, żółtych cienkich jak włos igłach, które jednak zwykle zbijają się w twarde grudki. W wodzie łatwo rozpuszczalna.

Sól potasowa krystalizuje się w rozgałęzionych, cienkich, żółtych igłach. W wodzie łatwo rozpuszczalna.

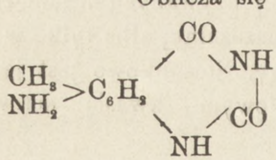
Amido-m-metyl-o-uramidobenzoyl.



W celu zredukowania nitrometametylortouramidobenzoylu na odpowiedni amin, gotowano 12 gr. tego związku z 18 gr. cyny i 50 gr. kwasu solnego c. g. 1·19 dopóty, aż żółty nitrozwiązek zupełnie się rozpuścił i płyn przyjął barwę czerwono-brunatną, rdzawą. Potrzeba do tego około godziny czasu. Przy filtrowaniu pozostaje na sączku mała ilość rudawego osadu, z przesączu zaś krystalizuje się chlorowodan zasady w żółtych, w brodawki ugrupowanych igłach. Przekrystalizowuje się go teraz z wrzącej wody jeszcze ze dwa razy— za każdą razą z dodatkiem małej ilości kwasu solnego — w zupełnie obojętnym roztworze ulega bowiem widocznie chlorowodan częściowej dysocyjacyi, tak, że bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie, podczas gdy w wodzie wrzącej słabo ukwaszonej jest dość łatwo rozpuszczalny. Wreszcie wydziela się z gorącego wodnego roztworu chlorowodanu amoniakiem wolną zasadę w postaci szlamowatej, całą zlewkę wypełniającej masy, złożonej z szaro-żółtych igiełek. Na sączku wodą przemyty i na szamotowych płytach osuszony amidometyluramidobenzoyl krystalizowałem do rozbiorów z wrzącego wyskoku amylowego, w którym jednak jest bardzo trudno rozpuszczalny.

I. 0.1491 gr. istoty osuszonej w 120° C dały 28 cm. sześc. azotu przy 13.5° i 729 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się

dla 

			Znaleziono: I:
C_9	108	56·54%	—
H_9	9	4.72 „	—
N_3	42	21.99 „	21.26%
O_2	32	16.75 „	—
	191	100.00 „	

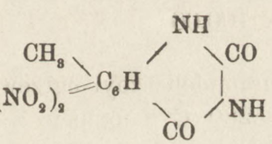
Amido - m - metyl- o -uramidobenzoyl ogrzany w rurce włoskowatej topnieje w 308° C. na czarny płyn. We wszystkich organicznych rozczynnikach, jakoteż w wodzie, jest on prawie zupełnie nierozpuszczalny, w jednym wyskoku amylowym rozpuszcza się w temperaturze wrzenia lecz tylko bardzo trudno. Krystalizuje się w szarych cienkich igłach. W kwasach mineralnych rozpuszcza się dając sole, z których alkalija wydzielają napowrót wolną zasadę.

Chlorowodan otrzymuje się przez rozpuszczenie zasady w gorącym rozwodnionym kwasie solnym. Przy ostygnięciu wodnego rozczynu wydziela się w igłach, które się zrastają w utwory nerkowate i brodawkowate.

Siarkan otrzymuje się tak samo jak chlorowodan. Posiada tę samą formę krystaliczną, tylko nerki i brodawki siarkanu są bardziej zbite, a igiełki, z których się utworzyły, o wiele cieńsze.

Azotan otrzymany tak samo jak chlorowodan, krystalizuje się w koncentrycznie ugrupowanych, długich kończastych igłach.

Dinitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl.



Ażeby zamienić m-metyl-o-uramidobenzoyl w dwunitropochodny postępuje się zrazu zupełnie tak samo jak przy mononitropochodnym t. j. 10 gr. metyluramidobenzoylu wprowadza się partyjami w poczwórną ilość dymiącego kwasu azotowego c. g. 1.53 z zachowaniem jedynie tej ostrożności, aby temperatura nitrującej się mieszaniny nie podnosiła się zbyt wysoko, gdyż w takim razie świeże ilości wprowadzanego metyl, uramidobenzoylu zostają gwałtownie z kolbki przez wywiązujące się masy tlenków azotu wyrzucone. Dopiero gdy cała ilość istoty do znitrowania przeznaczonej wsypano i gdy się już ona w kwasie azotowym rozpuściła, ogrzewa się kolbkę nad wolnym płomieniem na siatce dopóty do temperatury bliskiej wrzenia kwasu, dopóki jeszcze uchodzą czerwone dymy tlenków azotu. Gdy to już ustanie, pozostawia się kolbkę do ostygnięcia i wlewa się następnie wytwór działania do wody. Wydzielony jasno żółty osad nitrozwiązku przemywa się na sączku zimną wodą do zupełnie obojętnej reakcyi i osusza się go na szamotowych płytkach lub na porcelanie, a wreszcie w suszarce parowej. Otrzy-

many w ten sposób związek jest niemal chemicznie czystym dinitro-m-metyl-o-uramidobenzoylem. Wydatek wynosi 96% ilości teoretycznej.

Do rozbiorów krystalizowano go z wyskoku amylowego, w którym jednak jest bardzo trudno rozpuszczalny.

I. 0.2921 gr. istoty osuszonej w 105° C. dały 0.4400 gr. bezwodnika węglowego i 0.0661 gr. wody.

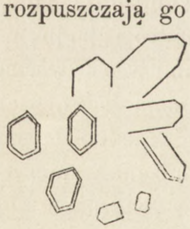
II. 0.1458 gr. istoty osuszonej w 105° C. dały 28 cm. sześc. azotu przy 16.5° C. i 738 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się — Znaleziono

dla $\begin{matrix} CH_3 \\ (NO_2)_2 \end{matrix} > C_6H \begin{matrix} / CO \backslash NH \\ \backslash NH / CO \end{matrix}$

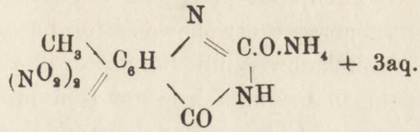
				I	II
C_9	108	. .	40·60%	41.08%	—
H_6	6	. .	2.26 „	2.51 „	—
N_4	56	. .	21.05 „	—	21.76%
O_6	96	. .	36.09 „	—	—
	266	. .	100.00		

Dinitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl ogrzewany w rurce włoskowatej barwi się brunatnawo w 280° C a topnieje z rozkładem w 294° C. We wszystkich organicznych rozczynnikach jest prawie zupełnie nierozpuszczalny. Jedynie wrzący lodowy kwas octowy lub wyskok amylowy rozpuszczają go w małych ilościach. Z lodowego kwasu octowego wydziela się w jasno-żółtych symetrycznych kryształkach, które obserwowane przy skrzyżowanych Nicolach okazują bardzo żywą polaryzacyję. Są one zazwyczaj sześcioboczne, mniej lub więcej wydłużone. Kryształki te w przeciwieństwie do mononitro-m-metyl-o-uramidobenzoylu, nie zawierają krystalizacyjnego kwasu octowego. Z wyskoku amylowego wydziela się on w szarych blaszkach o połysku perłowej macicy.



Obecność dwu grup nitrowych sprawia w tym związku własności silnego kwasu. Rozpuszcza się z łatwością w alkalijach tworząc sole, — z solami metali ziem alkalicznych lub metali ciężkich daje jego sól amonowa po większej części trudno rozpuszczalne osady.

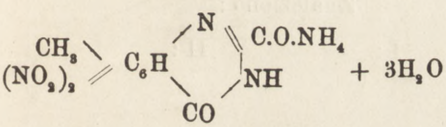
Sól amonowa.



Dwunitro-m-metyl-o-uramidobenzoyl jest rozpuszczalny w gorącym wodnistym amoniaku przybierając barwę żółtą. Przy ostygnięciu krystalizuje się sól amonowa w żółte igły, zawierające trzy drobiny wody krystalizacyjnej. Ciało to w rurce włoskowatej ogrzane mięknie i brunatnieje w 285° C a topnieje z rozkładem w 294° C.

I. 0.2811 gr. istoty osuszonej na powietrzu straciły w 110° C. 0.0466 gr. wody.

II. 0.1365 gr. istoty osuszonej na powietrzu dały 25.2 cm. sześc azotu przy 13° C. i 744 mm. ciśnienia barometrycznego.

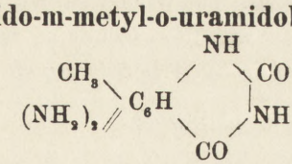
Oblicza się dla 

Oblicza się dla			Znaleziono: I:	II:
wody	. . .	16.02%	16.57%	—
C_9	108	32.05%	—	—
H_{15}	15	4.45 „	—	—
N_5	70	20.77 „	—	21.40%
O_9	144	42.73 „	—	—
	337	100.00		

Sól sodowa krystalizuje się w ciemno-żółte cienkie igły, grupujące się koncentrycznie w utwory krzaczkowate lub nerkowate.

Sól barowa wydziela się w cienkich, koncentrycznie ugrupowanych igiełkach, przy dodaniu chlorku barowego do gorącego wodnego rozczynu soli amonowej.

Diamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl.

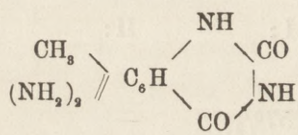


Mieszaninę dwu części dinitro-m-metyl-o-uramidobenzoylu, 5—6 części cyny i 12 części kwasu solnego (c. g. 1.19) z dodatkiem potrój-

nej lub poczwórnej ilości wody, gotuje się w kolbie około dwu godzin, poczem się na gorąco filtruje. Z przesączu krystalizuje się chlorowodan nowej zasady w igły barwy czerwonawo-żółtej, na sączku zaś pozostają małe ilości ciemno czekoladowo lub buraczkowo zabarwionego osadu, który traktowany ponownie cyną i kwasem solnym, daje jeszcze dalsze ilości owego chlorowodanu. Chlorowodan dwuamidometyluramidobenzoylu po ponownej krystalizacyi z wody przyjmuje zabarwienie trawiasto-żółte. Z jego gorącego wodnego rozczynu wydziela amoniak wolną zasadę w igłach barwy lilijowo-szarej, które po osuszeniu w suszarce do 110° C rozbierano.

I. 0.1776 gr. istoty osuszonej w suszarce przy 110° C dały 0,3372 gr. bezwodnika węglowego i 0.0808 gr. wody.

II. 0.1279 gr. tejże istoty dały 30.4 cm. sześc. azotu przy 13.8°C i 737 mm. ciśnienia barometrycznego.

Oblicza się			Znaleziono:	
			I:	II:
dla 				
C_9	108	52.42%	51.78%	—
H_{10}	10	4.86 „	5.05 „	—
N_4	56	27.19 „	—	27.18%
O_2	32	15.53 „	—	—
	206	100.00%		

Diamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl topnieje w rurce włoskowatej w 333° C bez rozkładu. Podobnie jak monoamidozwiązek jest we wszystkich organicznych rozczynnikach nierozpuszczalny, jedyny etylowy i amylowy wyskok rozpuszczają go w bardzo małej ilości w temperaturze wrzenia. Krystalizować można go tylko z wrzącej wody zadanej pewną ilością amoniaku, rozpuszcza się w niej wówczas dość łatwo, barwiąc ją blado-czerwono z zielonawą fluorescencyją, bardzo dobrze jeszcze widoczną w zupełnie rozcieńczonych bezbarwnych płynach.

Krystalizuje się on w nadzwyczaj cienkich, mikroskopijnych igiełkach. Wodne, słabo amoniakalne rozczyny wolnej zasady, pozostawione dłuższy czas na powietrzu, przyjmują barwę fijoletową i wydzielają z czasem fijoletowe kłaczki produktu utlenienia.

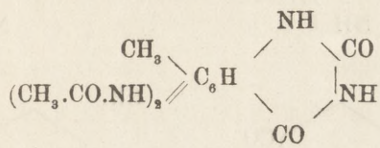
Diamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl tworzy z kwasami sole, które w wodzie są dość trudno rozpuszczalue.

Chlorowodan krystalizuje się w mikroskopijnych cieniutkich igiełkach, które koncentrycznie lub krzaczkowato są ugrupowane.

Azotan. Długie cienkie igły.

Siarkan. Wełnista masa nadzwyczaj cienkich pokrzywionych włosów. Ze wszystkich trzech soli jest we wrzącej wodzie najtrudniej rozpuszczalny.

Diacetamido-m-metyl-o-uramidobenzoyl.

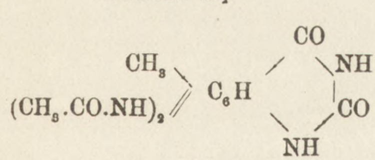


Ażeby się nieco zoryjentować co do wzajemnego położenia grup amidowych w drobinie diamidometyluramidobenzoylu, badałem zachowanie się tego ciała w obec bezwodnika octowego i w obec bezwodnika octowego i stopionego octanu sodowego. W obydwu razach otrzymałem tenże sam szary wytwór kondensacyi, który jeszcze w 345° C nie topniał i który z powodu swej zupełnej nierozpuszczalności we wszystkich rozczynnikach musiał być rozbierany w stanie surowym.

I. 0.3079 gr. istoty osuszonej w 120° C, dały 0.5517 gr. bezwodnika węglowego i 0.1400 gr. wody.

II. 0.1719 gr. istoty w 120° C osuszonej dały 29.2 cm. sześc. azotu przy 13.5°C i 735 mm. ciśnienia barometrycznego.

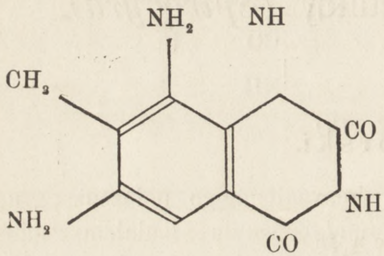
Oblicza się

dla 

Oblicza się			Znaleziono: I:	II:
C_{18}	156	53.79%	48.86%	—
H_{14}	14	4.83 „	5.05 „	—
N_4	56	19.31 „	—	19.39%
O_4	64	22.07 „	—	—
	290	100.00		

Oznaczenie węgla z powodu bardzo trudnego spalania się tej isto-y dało rezultat prawie o 5% za niski (48.86% zamiast 53.79%), oznaczenie wody i azotu zgadza się dostatecznie z cyframi dla diacetamidozwiązku obliczonemi.

Ciało to gotowane pół godziny z rozwodnionym kwasem solnym rozpuszcza się, przy ostygnięciu krystalizuje się chlorowodan diamido-m-metyl-o-uramidobenzoylu. Ten łatwy przebieg zmydlenia związku potwierdza, że mamy do czynienia z dwuacetyloproduktem — okoliczność ta wyklucza możliwość wzajemnego sąsiedniego położenia grup amidowych, a tem samem pozostają dla diamido-m-metyl-o-uramidobenzoylu do wyboru tylko dwa następujące wzory budowy.



lub

